

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269349
(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08G 59/68
C08K 3/00
C08K 5/56
H01L 23/29
H01L 23/31

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition with excellent moldability, reliability and flame retardancy and useful for sealing semiconductor devices, by essentially including an epoxy resin, a specific phenolic resin hardener, a cyclopentadienyl metal compound and others so as to dispense with a bromine-based flame retardant and antimony.

SOLUTION: This composition is obtained by essentially including (A) an epoxy resin (pref. biphenyl-type one), (B) a hardener having two or more hydroxyl groups in one molecule (pref. a xylidene group-bearing aralkylphenolic resin or the like), (C) an accelerator (pref. an adduct of tri-*p*-topylphosphine and benzoquinone, or the like), (D) pref. 0.05–5 wt.% of a cyclopentadienyl metal compound (pref. ferrocene compound), and (E) pref. 80–95 wt.% of an inorganic filler such as fused silica.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269349

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 63/00

識別記号

F I
C 08 L 63/00

B
C

C 08 G 59/68
C 08 K 3/00
5/56

C 08 G 59/68
C 08 K 3/00
5/56

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-73953

(22)出願日 平成10年(1998)3月23日

(71)出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72)発明者 藤井 昌信
茨城県結城市大字鹿塙1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内
(72)発明者 遠藤 由則
茨城県結城市大字鹿塙1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内
(72)発明者 荘司 秀雄
茨城県結城市大字鹿塙1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内
(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】成形性、信頼性、難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供すること。

【解決手段】(A)エポキシ樹脂(B)1分子中に2個以上の水酸基をもつフェノール樹脂硬化剤(C)硬化促進剤(D)シクロペンタジエニル金属化合物(E)無機充填剤を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止する。

【特許請求の範囲】

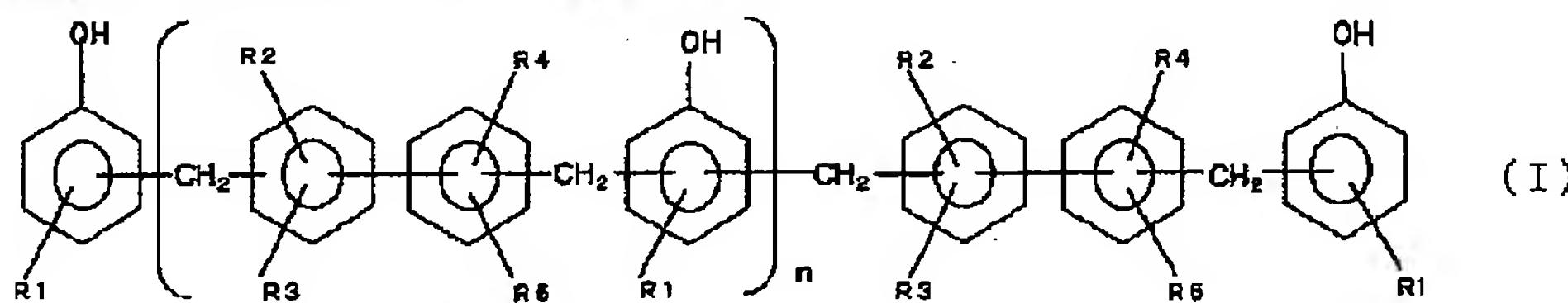
【請求項1】 (A) エポキシ樹脂 (B) 1分子中に2個以上の水酸基をもつフェノール樹脂硬化剤 (C) 硬化促進剤 (D) シクロペントジエニル金属化合物 (E) 無機充填剤を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 シクロペントジエニル金属化合物がフェロセンである請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 無機充填剤の含有量が80～95重量%で、かつシクロペントジエニル金属化合物の含有量が0.05～5重量%である請求項1又は2に記載の半導

10

【化1】



(R1～R5は水素または炭素数1～8のアルキル基であり、nは0以上の整数を示す。)

【請求項7】 硬化促進剤がトリバラトリルホスフィンとベンゾキノンの付加物である請求項1乃至6のいづれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7記載のいづれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなるエポキシ樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、成形性、信頼性に優れた封止材及びそれを用いた樹脂封止型半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の封止は、生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となっている。この封止用樹脂は、電気的特性、コスト、作業性等に優れるエポキシ樹脂組成物が主に用いられている。しかしエポキシ樹脂は難燃性が不充分なので臭素化エポキシ樹脂を添加して難燃性を向上させている。また、臭素系難燃剤と相乗効果のあるアンチモン化合物（三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等）を併用している。近年環境保護の観点から、燃焼時にダイオキシンの生成が疑われる臭素系難燃剤、及び発癌性の可能性が指摘されているアンチモンに対する使用規制の要求が強まりつつある。この要求に対し、種々の代替難燃剤が検討されてきた。例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水和物は、充分な難燃性を発揮させるためには多量に添加せねばならず、樹脂組成物の硬化性、強度等の劣化を招いてしまう。また、磷酸エステル系難燃剤（窒素との併用も含む）も種々提案されているが成形性、信頼性において

半導体封止用途の要求にたえるものはないのが実状である。

【0003】 赤磷系難燃剤を半導体封止用エポキシ樹脂に適用することについては、既に各種の提案がなされている。例えば表面層を Si_xO_y としたことを特徴とする赤磷系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平7-157542号公報）、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス混合物を被覆してなる赤磷系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-100108号公報）、赤磷系難燃剤、イオン捕捉剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-151427号公報）、赤磷系難燃剤、ホウ素系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-151505号公報）、表面をフェノール樹脂と水酸化アルミニウムで被覆した赤磷を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平9-165495号公報）、表面をフェノール樹脂と水酸化アルミニウムで被覆した赤磷を用いかつエポキシ／硬化剤当量比、ガラス転移温度、熱膨張係数を規定した半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平9-227765号公報）等が提案されているが半導体用途の厳しい要求をかならずしも満足するものではなかった。表面層を Si_xO_y や酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス混合物で被覆するだけでは赤磷から溶出するリン酸イオンによる耐湿性の低下を免れないし、イオン捕捉剤を用いても十分な効果を得ることは困難である。赤磷とホウ素系難燃剤を併用することは難燃性に相乘効果が認められ、かつ信頼性的にも比較的良好ではあるが、硬化性、離型性が低下する等の問題がある。また、表面を水酸化アルミニウ

ムとフェノール樹脂で被覆した赤燐単独では上記と同様に耐湿性、高温放置性等が低下し半導体用途としては不適当である。また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水和物、あるいは硼酸亜鉛のような金属水和物を単独で用いた場合には、十分な難燃性を発揮させるには多量に添加せねばならず、樹脂組成物の硬化性や強度等の劣化を招いてしまう。また、フェロセンを難燃剤として添加した難燃性エポキシ樹脂組成物は既に提案されているが（特開昭53-56299号公報）、必須成分として酸無水物の硬化剤を使用しており成形性、信頼性において現在の半導体封止用途の厳しい要求にたえるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、臭素系難燃剤、アンチモンを含有しない、成形性、信頼性、難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供することを目的とする。臭素系難燃剤の代替材としては、例えば金属水和物、金属酸化物、赤燐等が挙げられる。金属水和物系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛等が広く知られている。しかし、これらの金属水和物を単独で用いて難燃性を満足させるには、多量の添加が必要であり、半導体封止用エポキシ樹脂においては硬化性、離型性が低下し、かつ耐リフロークラック性も低下する。また、金属酸化物は一般的に難燃効果が小さく十分な難燃性をえることが難しい。赤燐は難燃効果が大きく少量の添加で十分な難燃性を得られるものの、水分と反応してホスフィンガスが発生する、打撃発火性がある、半導体装置の信頼性が低下するなどの問題がある。これらの問題点を解決すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂、1分子中に2個以上の水酸基をもつフェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、シクロペンタジエニル金属化合物および無機充填剤を必須成分として配合することにより、臭素系難燃剤を用いなくとも十分な難燃性を確保し、半導体封止用エポキシ樹脂の耐湿信頼性、高温放置信頼性が向上できることを見出し本発明に至った。

【0005】

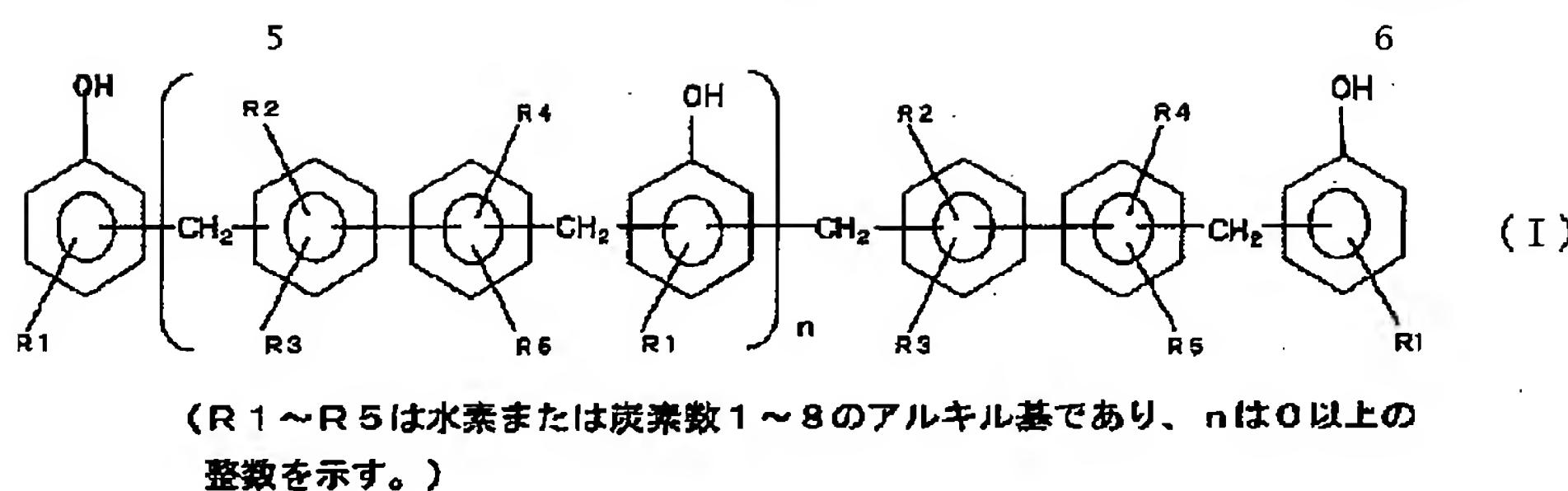
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、エポキシ樹脂、1分子中に2個以上の水酸基をもつフェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、シクロペンタジエニル金属化合物および無機充填剤を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるエポキシ樹脂としては、電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているものであれば制限はなく、それらを例示すればフェノールノボラツク型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換ビフェノールなどのジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環族エポキシ樹脂などがあり、これらを適宜何種類でも併用することができる。なかでも、4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニルなどのアルキル置換ビフェノール型ジエポキシ樹脂を用いた場合、接着性、吸湿性が良好であると同時に該エポキシ樹脂は溶融時の粘度が特に低いため、充填剤の配合量を大幅に向上去できる。これにより耐リフロークラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られ、これらのエポキシ樹脂は使用エポキシ樹脂全量に対し60重量%以上使用することが好ましい。この理由としては、60重量%未満では当該エポキシ樹脂の低吸湿性、高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。当該エポキシ樹脂は、4, 4' - ビスヒドロキシ3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニルをエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化して得られるものなどがあげられる。

【0007】本発明において用いられる硬化剤としては、フェノール化合物が好適である。これらフェノール化合物としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのフェノール類又は α ナフトール、 β ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシリレンから合成されるキシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂などがあり、単独又は2種類以上併用してもよい。なかでも、キシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂あるいは構造式(1)

【化2】



で示されるフェノール樹脂を用いた場合、接着性、吸湿性が良好であると同時に該フェノール樹脂は溶融時の粘度が低いため、充填剤の配合量を増量できる。これにより耐リフロークラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られ、添加量としては使用硬化剤全量に対し60重量%以上使用することが好ましい。この理由としては、60重量%未満では当該フェノール樹脂の低吸湿性、高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。さらには、前出の4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルなどのアルキル置換ビフェノール型ジエポキシ樹脂と組み合わせて使用することで、特に優れた耐はんだ性が得られる、また、(A)のエポキシ樹脂と(B)の硬化剤の当量比は、特に限定はされないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.7~1.3の範囲に設定することが好ましい。

【0008】本発明において用いられる(C)成分のエポキシ樹脂と硬化剤の反応を促進するために硬化促進剤としては一般的なものを広く使用できるが、特に硬化剤としてフェノール化合物を使用する場合の硬化促進剤としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7などのジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、トリフェニルホスホニウム-トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリバラトリルホスフィン-ベンゾキノン付加物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがあり、単独または併用して使用することができる、なかでも、特性のバランスの点でトリフェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリバラトリルホスフィン-ベンゾキノン付加物が好適である。

- 10 【0009】上記ベンゾキノン付加物の合成方法をトリバラトリルホスフィンを例として以下に示す。
1. トリバラトリルホスフィン4.2gをアセトン120gに溶解する。
2. p-ベンゾキノン17.6gをアセトン80gに溶解する。
3. 1と2の溶液を室温~80°Cで混合する。
4. 析出した結晶をろ過して取り出し乾燥させ、トリバラトリルホスフィンとベンゾキノンの付加物を得る。
また、充填剤としては吸湿性低減及び強度向上の観点から無機充填剤を用いることが必要である、無機充填剤としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、などの粉体、又はこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナなどの単結晶繊維、ガラス繊維などを1種類以上配合することができる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛などがあげられ、これらを単独または併用することができる。無機質充填剤の配合量としては、吸湿性、線膨張係数の低減及び強度向上の観点から70重量%以上が好ましい。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。その他の添加剤として高級脂肪酸、高級脂酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックスなどの離型剤、カーボンプラックなどの着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタネート、アルミニウムアルコレートなどのカップリング剤などを用いることができる。上記のカップリング剤の中で、難燃性、硬化性の観点からはアミノシランが好ましく、中でもγ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリエトキシシラン、γ-アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アニリノプロピルメチルジエトキシシラン等がリードフレームとの接着性、耐湿性、成形性の観点から特に好ましい。
- 【0010】本発明で用いられるシクロペンタジエニル化合物としては、種々の遷移金属化合物を含むものが知られているが、特にフェロセンが難燃性、硬化性の点から好適に用いられる。樹脂組成中のシクロペンタジエ

ニル化合物の含有量としては全組成物に対し0.05～5%（重量）が好ましい。0.05%より少ないと難燃性が不足するし、5%より多いと硬化性に問題が出やすい。特に好ましい範囲は0.1～3.0重量%である。また、シクロペントジエニル化合物は他の難燃剤たとえば、赤磷、リン酸エステル等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛等の金属水和物系難燃剤、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化ニッケル等の金属酸化物系難燃剤と併用しても構わない。その他の添加物として、着色剤（カーボンブラック等）、改質剤（シリコーン、シリコーンゴム等）、イオントラツパー（ハイドロタルサイト、アンチモンビスマス等）を用いることができる。以上のような原材料を用いて成形材料を作製する方法としては、所定の配合の原材料混合物をミキサー等によって充分混練した後、熱ロール、押出機等によって混練し、冷却、粉碎、することによって成形材料を得ることができる。

【0011】本発明で得られるエポキシ樹脂組成物を用いて電子部品を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型などの方法によっても可能である。上記手段を用いて製造したエポキシ樹脂組成物は、臭素系難燃剤、アンチモン化合物を含有しないため環境に優*

* しく、かつ成形性、信頼性に優れておりトランジスタ、IC、LSI等の封止に好適に用いることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～5、比較例1～6

まず、表1、表2に示す各種の素材を用い、実施例1、2及び比較例1～5は各素材を予備混合（ドライブレン）した後、二軸ロール（ロール表面温度約80°C）で10分間混練し、冷却粉碎して製造した。なお、実施例及び比較例で用いた材料は次の通りである。

ビフェニル型エポキシ樹脂：油化シェル製YX-400
0H

フェノール・アラルキル樹脂：三井化学製XL-225
ビフェニル骨格を有する硬化剤：明和化成製MEH-7
851

エポキシシラン：信越シリコーン製KBM-403

ポリエチレンワックス：ヘキスト社製PED-191

臭素型エポキシ樹脂：住友化学製ESB-400

20 水酸化マグネシウム：協和化学製キスマ5J

溶融シリカ：球状品マイクロンS-CO

【0013】

【表1】

表1

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ビフェニル型エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	91	91	91	50	-
ビフェニル骨格を有する硬化剤（構造式1）	-	-	-	47	104
トリパラトリルホスフィン-ベンゾキノン付加物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
フェロセン	1.0	10	50	10	10
エポキシシラン	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1650	1700

【0014】

【表2】

表 2

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ビフェニル型エポキシ樹脂	85	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	84.5	91.1	91.1	91.1
トリフェニルホスフィン	2.0	2.0	2.0	2.0
エポキシシラン	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5
臭素型エポキシ樹脂	15	—	—	—
三酸化アンチモン	10	—	—	—
フェロセン	—	0.5	150	—
水酸化マグネシウム	—	—	—	150
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600

【0015】この封止材を用い、トランスファー成形機を用い、金型温度180°C、成形圧力70 kgf/cm²、硬化時間90秒の条件で各試験を行った。スパイラルフローは、EMM11-66により測定した。熱時硬度はショア硬度計にて測定した。また、この封止材を用いて、半導体素子をトランスファー成形機で同様の条件で成形しポストキュア(175°C/5h)後耐湿性と半田耐熱性を評価した。耐湿性に用いた半導体装置はSOP-28ピンであり、85°C/85RH%72時間吸湿+215°C/90秒(VPS)の前処理後、PCT(121°C/2気圧)に放置してチップ上配線の断線の有無を評価した。高温放置性に用いた半導体装置はSOP-28ピンであり、175°Cにて所定の時間放置後の金線

の接合強度を測定し判定した。半田耐熱性に用いた半導体装置は、QFP80ピンの樹脂封止型半導体装置(外形寸法20x14x2.0mm)であり、リードフレームは42アロイ材(加工なし)で8x10mmのチップサイズを有するものである。この様にして得られた樹脂封止型半導体装置について、半田耐熱性を125°C/24hベーキング後、85°C/85%RHで所定の時間吸湿した後、240°C/10secの処理を行なった時の樹脂封止型半導体装置のクラック発生率により判定した。上記の試験結果をまとめて表3に示す。

【0016】

【表3】

表 3

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
スパイラルフロー	inch	41	38	37	35	40
熱時硬度	—	83	82	78	80	78
耐湿性 *1	hr	1550	1500	1450	1400	1650
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	144	168
高温放置性 *3	hr	4350	4650	4350	4250	4450
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
環境問題対応	—	OK	OK	OK	OK	OK

項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
スパイラルフロー	inch	36	35	51	25
熱時硬度	—	81	78	49	67
耐湿性 *1	hr	910	1050	680	1360
半田耐熱性 *2	hr	120	120	48	48
高温放置性 *3	hr	1060	2100	2550	4650
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-1	V-0	V-0
環境問題対応	—	NG	OK	OK	OK

* 1 耐湿性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

* 2 半田耐熱性：外観クラックが発生するまでの吸湿時間。

* 3 高温放置性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

[0017]

【発明の効果】本発明によればエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤及び無機充填材を主成分とする半導体素子封止用エポキシ樹脂組成物において、難燃剤としてシクロペンタジエニル化合物を必須成分として配合すること*30

*により信頼性に優れ且つ環境にたいする影響が極めて小さい成形材料をえることができる。またこの成形材料をもじいて半導体素子を封止することで、信頼性、難燃性に優れた半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

H 01 L 23/29

23/31

識別記号

F I

H 01 L 23/30

R